Über die Reductionsproducte der Nitroazokörper und über Azonitrolsäuren.

Von Prof. **J. V. Janovsky.**

(Mit 3 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Jänner 1885.)

Die von mir früher[1] beschriebenen und untersuchten directen Substitutionsproducte des Azobenzols, welche sich als nicht identisch mit denen durch Umlagerung aus Diazobenzolkörpern entstandenen Azoderivaten erwiesen — wie z. B. die Amidoazobenzolparasulfosäure, liessen es wünschenswerth erscheinen, diejenigen Substitutionsproducte zu untersuchen, welche mit dem Amidoazobenzol und Diamidoazobenzol (Chrysoïdin) isomer sind.

Vorerst musste, da über die Reindarstellung und Eigenschaften, besonders aber über die Stellungsfrage, keine neueren Arbeiten vorliegen (mit Ausnahme der Untersuchung über Dipara-dinitroazobenzol) ein eingehendes Studium der Nitroderivate des Azobenzols vorangehen. Nachfolgende Arbeit führte ich gemeinschaftlich mit meinem Assistenten Herrn Leopold Erb aus und diente uns als Ausgangsmateriale das von Gerhardt und Laurent zuerst dargestellte Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Azobenzol, welches Gerhardt als Nitroazobenzid (Gmelin, Azofune) und Dinitroazobenzid (Azodifune) bezeichnet. Nach Gerhardt und Laurent (Annal. 75. p. 73 im Excerpt in Kolbes Lehrbuch Bd. I, p. 447) hat noch J. Lermontow (Berliner Berichte 5, p. 234) und Petriew (Zeitschrift f. org. 1870, p. 265) über Nitroderivate des Azobenzols gearbeitet und J. Lermontow für die Reductionsproducte des Dinitroazobenzols mit Ammonhydrosulfid die Formeln

$$C_{12}H_8N_2.(NO_2)^2.H_2 \quad \text{und} \quad C_{12}H_8N_2(NH_2)^2.H_2$$

aufgestellt; letzteres Product ist das von Gerhardt und Laurent

[1] Siehe die Berichte 1883, p. 358. 1884, p. 640.

durch Reduction von Dinitroazobenzol erhaltene Diphenin. Petriew erhielt durch Einwirkung kochender Salpetersäure und heisser Nitroschwefelsäure auf Azobenzol Trinitroazoxybenzol neben Trinitroazobenzol (über letzteres fehlt jede genaue Angabe). Das von E. Fischer (Annalen 190, p. 133) erhaltene Trinitroazobenzol (Schmp. 143° C.), welches derselbe aus Trinitrohydrazobenzol erhielt, ist nicht als directes Substitutionsproduct zu betrachten, da es durch Reaction von Phenylhydrazin auf Chlornitrobenzol erhalten wurde.

Die Nitroderivate des Azobenzols wurden zuerst immer nach Gerhardt's Vorschrift — Eintragen kleiner Mengen Azobenzol in rauchende Salpetersäure — ausgeführt. Zur Darstellung von 5—10 Grm. eignet sich die Methode wohl, bei grösseren Mengen muss man aber etwas anders verfahren, da sonst ganz andere, später zu beschreibende Nitroderivate, als die von Gerhardt erhaltenen, resultiren. Gerhardt und Laurent erhielten beim Nitriren von Azobenzol eine Masse, die aus Mononitro, Dinitroazobenzol und einer rothen öligen Substanz bestand, die sie durch Äther von den Nitroazobenzolen trennten. Die Trennung des Mononitroazobenzol vom Dinitroazobenzol wurde durch partielle Lösung in heissem Alkohol (Weingeist, Orig. Abhandlung) ausgeführt. Die Concentration der Säure und Temperatur ist nicht angegeben.

Die Methode eignet sich nur zur Darstellung kleiner Mengen, da beim Eintragen grösserer Quantitäten starke Erhitzung, ja heftige Explosion eintritt.

Gute Ausbeuten erhält man auf folgende Art: 100 Theile Azobenzol werden grob gerieben und in sehr kleinen Portionen nach und nach in 300 Theile mit Schnee gekühlte Salpetersäure von 1·51 V. G. eingetragen; es darf die Temperatur nicht 25° C. übersteigen, da sonst vorwiegend ölige Producte gebildet werden. Das Azobenzol löst sich mit rothgelber Farbe auf; nach 12—14 Stunden scheiden sich rothe Krystalle ab und endlich erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallmagma. Man behandelt mit Wasser, wäscht das ausgeschiedene Product bis zur schwach sauren Reaction, presst möglichst von Wasser ab und behandelt mit kaltem Aceton, welches Mononitroazobenzol nebst der schon von Gerhardt erwähnten öligen Substanz auflöst.

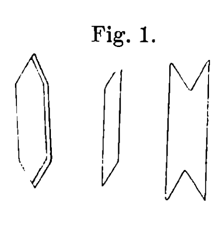
100 Grm. Azobenzol liefern 160 Grm. (Rohausbeute) von Nitroazobenzolen, davon entfallen auf Dinitroazobenzol circa 80 Grm.

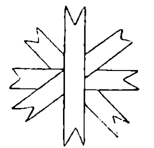
Behufs Gewinnung des Mononitroazobenzols wird die Acetonlösung abdestillirt und der zurückbleibende Rückstand mit Alkohol längere Zeit am Rückflusskühler gelöst; nach dem Erkalten der Lösung scheidet sich der grösste Theil des Mononitroazobenzols ab, ein geringer Theil bleibt — nebst dem rothen Öle — in der Mutterlauge zurück. Durch Behandeln des nach dem Verdunsten des Alkohols resultirenden Rückstandes mit kochendem Äther (in kleineren Partien) und abermalige Krystallisation gewinnt man fast alles Mononitroazobenzol — die ätherische Mutterlauge liefert dann das Öl fast ganz frei von anderen Producten.

Dinitroazobenzol.

Das auf obige Art gewonnene Dinitroazobenzol ist wohl identisch mit dem von Gerhardt (s. oben) dargestellten Binitroazobenzid. Im feinvertheilten Zustande ist es gelborange, aus heissem Aceton krystallisirt es beim Erkalten in orangerothen, nadelförmigen Krystallen, die einen sehr lebhaften Glanz besitzen. in Äther, Petroleumäther, und kaltem Alkohol ist das Dinitroazobenzol fast unlöslich, siedender Alkohol löst schwer, heisses Aceton ziemlich leicht. Heisser Amylalkohol, Benzol und besonders Toluol lösen das Dinitroazobenzol reichlich. Rauchende Salpetersäure löst in der Kälte Dinitroazobenzol leicht und krystallisirt dasselbe in rothen Nadeln beim langsamen Verdunsten heraus. Eisessig löst das Dinitroazobenzol in der Siedehitze leicht und bei sehr langsamem Erkalten scheidet sich das Präparat in langen biegsamen dunkelrothen Krystallen aus; letztere zeigen den constanten Schmelzpunkt von 206° C. Die Krystalle, aus Aceton gewonnen, zeigen einen Schmelzpunkt, der zwischen 174—182 variirt und lässt das auf eine Beimengung von Monitroazobenzol schliessen. Weder bei der Originalabhandlung von Gerhardt, noch in den Büchern von Beilstein und Kolbe ist der Schmelzpunkt angegeben.

Fig. 1.





Die aus Aceton und Eisessig gewonnenen Krystalle haben vorstehende Gestalt (Fig. 1) und zeigen im polarisirten Licht prächtige Farbenerscheinungen.

Concentrirte Schwefelsäure reagirt selbst in der Siedehitze nicht. Pyroschwefelsäure (25 activ) und Chlorsulfonsäure erzeugen in der Wärme eine Sulfosäure, die sich in Alkalien mit tiefrother Farbe auflöst — die Säure ist in Wasser schwer löslich, die Alkalisalze sind purpurroth gefärbt. Schwefelammonium überführt es nach J. Lermontow (s. oben) in der Kälte in Dinitrohydrazobenzol. welches in gelben Nadeln krystallisirt und bei 220° C. schmilzt; wird das Hydrazodinitrobenzol in der Siedehitze weiter reducirt, so entsteht das von Laurent und Gerhardt entdeckte Diphenin, welches dieselben erhielten, als sie eine kalte alkoholische Lösung von Dinitroazobenzol mit Ammoniak sättigten und dann Schwefelwasserstoff durchleiteten, zuerst kalt, dann siedend heiss. Dasselbe schmilzt bei 145° C. Behandelt man jedoch von vorneherein die siedende alkoholische Lösung mit Ammonhydrosulfid, letzteres in wässeriger Lösung, so entsteht ein vom Diphenin verschiedener Körper; die Lösung wird braun, dann olivgrün, endlich geht die Reduction weiter, bis die Lösung satt gelbroth wird, wobei beide Nitrogruppen wahrscheinlicher Weise in Amidogruppen überführt werden. Beim Abbau mit Zinn und Salzsäure liefert das Dinitroazobenzol Paraphenylendiamin. (Schmp. 140° C.). Auch J. Lermontow hat beim Abbau des Diamidohydrazobenzols mit Ammonhydrosulfid Paraphenylendiamin erhalten, woraus sich für das Dinitroazobenzol die Formel

$$\underset{(4)}{NO_2} . C_6H_4\underset{(1)}{N} = \underset{(1)}{N}C_6H_4 . \underset{(4)}{NO_2} \text{ ableitet.}$$

Nitro-Azobenzolnitrolsäure.

Löst man Dinitroazobenzol in heissem Alkohol, dem etwas Aceton hinzugefügt ist und reducirt man mit Ammonhydrosulfid nur so lange, bis die Flüssigkeit olivgrün geworden ist, so fällt beim Verdünnen mit Wasser oder beim Neutralisiren mit Salzsäure ein Körper heraus, der der Analyse nach weder Hydrazodinitrobenzol noch Diphenin ist und sich in wässerigen Alkalien mit prächtig blauer Farbe löst. Diese Blaufärbung findet immer statt, wenn

man die Nitro- (Mono und Di) -derivate des Azobenzols mit fixen Alkalien und Ammonhydrosulfid (oder anderen alkalischen Reductionsmitteln) in der Siedehitze behandelt und rührt von intermediären Reductionsproducten her, die eine oder zwei Nitrolgruppen (N.OH) enthalten. Bei längerer Einwirkung wird die Lösung dunkelbraun, fällt mit Salzsäure roth und liefert ein von den oberen Körpern und von Diphenin verschiedenes Product.

Das Diphenin ist eine zweisäurige Base, welche in Salzsäure mit rother Farbe löslich ist und rothes Hydrochlorat liefert.

Der nach obiger Reaction resultirende Körper ist aber keine Base, da er mit Salzsäure gefällt wird und sich in Alkalien löst. Unsere erste Vermuthung, die sich nicht bestätigte, war, dass der Körper Diamido-azobenzol sei. Jedoch die Löslichkeit in Alkalien und die Analyse schliessen sowohl Diphenin als auch das Diamidoazobenzol aus.

Die Reduction des Dinitroazobenzols kann auch mit alkalischer Zinnoxydullösung, mit alkalischer Traubenzuckerlösung und mit Zinkstaub in alkalischer Lösung ausgeführt werden, somit ist die Verbindung keine Schwefelverbindung; es ist dies besonders desshalb hervorzuheben, weil dem mit Ammonhydrosulfid dargestellten Körper hartnäckig geringe Schwefelmengen anhaften, die nur durch mehrfache Behandlung mit Aceton sich entfernen lassen.

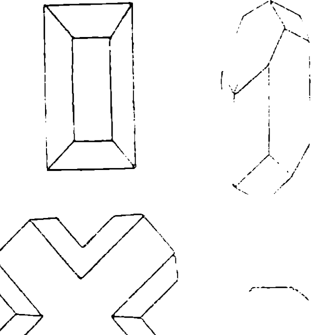
Die Reindarstellung des intermediären Reductionsproductes gelingt leicht auf folgende Weise. Dinitroazobenzol wird mit Alkohol andauernd gekocht und dann wässeriges, gelbes Ammonhydrosulfid im Überschuss hinzugefügt; man prüft nun, ob mit Alkali die charakteristische Blaufärbung entsteht; ist dieselbe eingetreten, so verdünnt man sofort mit Wasser, setzt Salzsäure hinzu und lässt erkalten. Der mit Salzsäure entstehende gelbe Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus kleinen Mengen siedendem Aceton umkrystallisirt. Die Krystalle sind bernsteingelb von beifolgenden Formen; in siedendem Aceton leicht, in Alkohol aber schwerer löslich, auch Äther löst sie auf, Petroleumäther kaum. Grössere Krystalle zeigen auf den brillantglänzenden Flächen einen tief blauen Schimmer. (Schmelzpunkt 218° C.) Die Analyse der Substanz ist wegen der Explodirbarkeit beim Erhitzen über den Schmelzpunkt schwierig

auszuführen. Die Substanz muss bei 140° C. getrocknet werden da sie hartnäckig Aceton zurückhält. Beim Trocknen verliert sie ihre Pelluciditát und sieht verwittert aus.

Die Analyse ergab:

	a	*b*	berechnet
Kohlenstoff	56·14	56·09	56·04
Wasserstoff	3·44	3·98	3·50

Fig. 2.



Diese Zusammensetzung führt zu der Formel

$$C_{12}H_8 . N_2 . (NO_2)(NO . H).$$

Das Dinitrohydrazobenzol, dessen Schmelzpunkt dem der obigen Säure nahe kommt, enthält 52·55 Kohlenstoff, das Diamidohydrazobenzol 67·129 Kohlenstoff. Der Körper besitzt einen saueren Charakter und löst sich in Alkalien, Baryt und Kalkwasser mit prächtig blauer Farbe auf; schüttelt man die wässerige Lösung mit Aceton, so nimmt das letztere die Färbung an; diese Lösung gleicht der der Überchromsäure in Äther. Schwache Oxydationsmittel greifen den Körper nicht an, eine warme alkalische Lösung von Ferridcyankalium oxydirt denselben zu Dinitroazobenzol. Da das Dinitroazobenzol beim Abbau bis zur Sprengung der Azogruppe nur Paraphenylendiamin liefert, so ist die Stellung der beiden Seitenketten:

$$\underset{(4)}{NO_2}C_6H_4\underset{(1)}{N} = \underset{(1)}{N} . C_6H_4 . \underset{(4)}{N} . OH$$ [1]

Die Azo-Nitrolsäuren unterscheiden sich wesentlich von den Alkylnitrolsäuren dadurch, dass die Nitrolgruppe an einem andern

[1] Möglicherweise ist die Formel

$$\begin{array}{c} NO_2C_6H_4N = NC_6H_4N . OH \\ | \\ NO_2C_6H_4 . N = N . C_6H_4N . OH \end{array}$$

da eine Moleculargewichtsbestimmung bislang nicht gemacht wurde.

Kohlenstoffatom sitzt, als die Nitrogruppe, aber auch schon dadurch, dass, wie wir später zeigen werden, Mononitrokörper bei der Reduction dieselbe Reaction zeigen. Die Alkalisalze der Nitrolsäure sind sehr unbeständig. Durch Kohlendioxyd wird die blaue Lösung gelb gefällt, wobei die Nitrolsäure abgeschieden wird. Schon das Stehenlassen der ausgebreiteten Lösungen an kohlensäurehältiger Luft bewirkt die Zersetzung — bei Zusatz von Alkalien tritt die Blaufärbung wieder hervor. Kohlensäurefreie Luft reagirt nicht. Phenylhydrazin reagirt sehr lebhaft und liefert unter Abspaltung von Stickstoff und Ammoniak-Krystalle, deren Untersuchung wir uns vorbehalten; ebenso wirken Monoamine (Anilin) unter Abspaltung von NH_3. Acetylchlorid löst unter Zersetzung. Reducirt man die Nitrolsäure vorsichtig mit Ammonhydrosulfid oder reducirt man gleich das ursprüngliche Dinitroazobenzol längere Zeit jedoch nicht bis zum völligen Abbau der Nitrogruppen, so scheidet sich bei nachheriger Behandlung mit Salzsäure ein orangerother, in Alkohol, Äther, Aceton löslicher und daraus in dunkelrothen, mikroskopischen Nadeln krystallisirender Körper aus, der ebenfalls wie die Nitronitrolsäure in Alkalien lösliche, blaue Salze liefert und einen sauren Charakter besitzt; derselbe ist vorläufigen Untersuchungen zu folge $C_{12}H_8N_2(NOH)^2$, konnte aber bislang nicht in zur genauen Analyse nöthigen Reinheit erhalten werden. Bei noch tiefer eingreifender Reduction wird die Lösung roth, färbt sich mit Salzsäure hellroth und es ist dann entweder Diphenin oder Diamidoazobenzol gebildet worden. Das Diphenin wird gebildet, wenn man die alkoholische Lösung von Dinitroazobenzol mit Ammoniakgas sättigt, dann Schwefelwasserstoff einleitet, wobei zuerst (in der Kälte) Dinitrohydrazobenzol entsteht, welches sich weiter zu Diamidohydrazobenzol (Diphenin) reducirt (Schmp. 145° C.).

Wenn man aber Nitroazoverbindungen gleich siedend heiss reducirt, so amidirt, beziehungsweise reducirt sich vorerst die Seitenkette, wie ich dies bei den Nitrosulfosäuren des Azobenzols nachgewiesen.[1] Es entsteht z. B. Amidosulfoazobenzol

$$C_{12}H_8N_2\langle\begin{matrix}SO_3H\ (4)\\NH_2\ (4)\end{matrix}\quad [2]$$

[1] Siehe d. Berichte 1883.

[2] Die Azogruppe in (1) gedacht.

aus der Nitroazobenzolparasulfosäure

$$C_{12}H_8N_2\begin{cases}SO_3H & (4)\\ NO_2 & (4)\end{cases}$$

wenn man mit siedendem Ammonhydrosulfid reducirt, hingegen Nitrohydrazobenzolparasulfosäure, wenn zuerst kalt und nachher heiss, oder kalt mit Zinnchlorür reducirt wird. Desshalb erscheint es von vornherein wahrscheinlich, dass hier durch Reduction mit siedendem Ammonhydrosulfid gleich die Seitenketten angegriffen werden, also bei völligem Abbau das noch nicht gekannte Diamido-azobenzol, ein Isomeres der Chrysoïdine, entsteht. Über letzteren Körper behalte ich mir vor nächstens zu berichten.

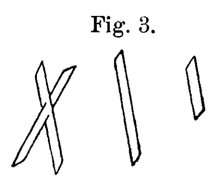
Mononitroazobenzol.

Das durch Nitrirung des Azobenzols von Gerhardt erhaltene Nitroazobenzol ist gelb, krystallisirt in tetragonalen, feinen Nadeln und schmilzt bei 137° C. unverändert — bei stärkerem Erhitzen sublimirt es und explodirt, wenn es über den Siedepunkt erhitzt wird. Die Schmelzpunkte sind leider weder in der Originalabhandlung noch sonst wo angegeben, so dass ein Vergleich nur nach dem äusseren Aussehen möglich ist. Das Präparat kann vom anhaftenden und der Darstellung herrührenden Öle nur schwer getrennt werden, am besten indem man es andauernd am Rückflusskühler mit Alkohol behandelt, wobei es sich (obzwar schwer löst, und dann umkrystallisirt. Die ausgeschiedenen Nadeln werden mit Äther behandelt und nochmals aus Alkohol krystallisirt.

Das Mononitroazobenzol löst sich sehr leicht in kaltem und heissem Aceton, Schwefelkohlenstoff, Chloroform — schwerer in Äther und Essigsäure (letztere nimmt aber so wie Eisessig beim Kochen dasselbe reichlich auf); Petroleumäther (Siedepunkt 46 bis 48° C.) löst nicht. Es gelang uns nicht grössere für krystallographische Bestimmung geeignete Krystalle zu erzielen. Reducirt man die alkoholische Lösung des Mononitroazobenzols, der etwas Aceton hinzugefügt wurde, in der Siedehitze mit Amonhydrosulfid, so wird die Lösung, ehe sich die Seitenkette völlig amidirt, violettroth und scheidet beim Erkalten und neutralisiren

mit Salzsäure einen schmutziggelben Niederschlag aus, der neben der Azobenzolnitrolsäure noch Schwefel enthält; letzterer geht theilweise in die Acetonlösung, aus welcher man den Niederschlag, behufs Reinigung krystallisirt. Durch öfteres Umkrystallisiren erhält man die Substanz in kleinen mikroskopischen, rothen Nadeln oder aus gesättigter, acetonischer Lösung in aus Nadeln bestehenden Warzen; unter dem Mikroskope zeigen sie beistehende Form und im polarisirten Licht lebhafte Farbenerscheinungen. Oxydationsmittel reagiren nur, wenn sie stark sind und in alkalischer Lösung wirken, sie regeneriren dann Mononitroazobenzol. Alkalien lösen die Säure tief blau auf, so wie die Nitronitrolsäure. Bei eingehender Reduction mit Amonhydrosulfid liefern sie ein Amidoazobenzol,[1] welches identisch sein sollte mit dem aus Diazoamidobenzol durch Umlagerung erhaltenen. Die Schmelzpunkte sind nicht gleich und behalten wir uns vor, später über dieses Reductionsproduct zu berichten. Bei völligem Abbau mit Zinn und Salzsäure liefert das Mononitroazobenzol Anilin und Paraphenylendiamin und ist unseres Wissens noch vor uns die Stellungsfrage nicht erörtert worden. Die Formel des Mononitroazobenzols ist somit

Fig. 3.



$$C_6H_5N = \underset{(1)}{N} . C_6H_4 . \underset{(4)}{NO_2}$$

die der Azobenzolnitrolsäure

$$C_6H_5N = \underset{(1)}{N} . C_6H_4 . \underset{(4).^2}{NOH.}$$

Der Schmelzpunkt derselben ist 134° C. und behalten wir uns ausführlichere Angaben über dieselbe vor.

Wie oben erwähnt, scheidet sich neben dem Paranitroazobenzol und Dinitroazobenzol bei der Fällung mit Wasser (siehe Darstellung der Nitroderivate) ein rothes Öl ab, welches auch

---

[1] Dasselbe wies auch G. Schmidt nach. (Berl. 5. p. 480.)

Auch hier ist die Formel möglicherweise zu verdoppeln

$$\begin{array}{l} C_6H_5N - N . C_6H_4 . N . OH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5N - NC_6H_4 . N . ON \end{array}$$

von uns untersucht wurde, da es mit Reductionsmitteln ebenfalls eine Nitrolsäure oder der Nitrolsäure nahestehende Verbindung liefert. Es bildet sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Azobenzol in um so grösserer Menge, je höher die bei der Reaction herrschende Temperatur ist, und je mehr Salpetersäure verwendet wurde. Arbeitet man mit guter Kühlung und verwendet die 2—3fache Menge Salpetersäure (vom Azobenzol gerechnet), so scheidet sich sehr wenig Öl ab, bei 6facher Menge, wenn die Temperatur steigt, bilden sich bis circa 50%. Man gewinnt das Öl aus den bei der Reinigung des Paranitroazobenzol ablaufenden ätherischen Mutterlaugen. Es ist in Äther, Chloroform, Alkohol, Aceton sehr leicht löslich. Amonhydrosulfid reducirt es zu einem breiigen Derivat, welches mit wässerigen Alkalien ebenfalls die für Nitrolsäuren charakteristische Blaufärbung gibt. Beim Erhitzen verpufft es mit bedeutender Heftigkeit und konnten desshalb bislang keine zuverlässigen analytischen Resultate erlangt werden. Bei vollständigem Abbau mit Zinn und Salzsäure liefert das Öl fast ausschliesslich Metaphenylendiamin, Anilin ist keines nachweisbar. Die von Zinn befreite Lösung erstarrt beim Einengen zu prächtigen Nadeln von Metaphenylendiaminhydrochlorat und wäre danach das Öl als ein Dinitroazobenzol zu betrachten, welches die beiden Nitrogruppen in der Metastellung besitzt.

Wenn die Analysen, die in kürzester Zeit von uns publicirt werden, den Abbau bestätigen, nämlich dass zwei Nitrogruppen vorhanden sind, so läge hier das zweite Metasubstitutionsproduct[1] eines Azokörpers vor, das durch directe Substitution erzeugt ist; bekanntlich bilden sich nur Parasubstitutionsproducte, wie Paranitroazobenzol, Parasulfosäure, Diparadisulfo- und Diparadinitroproducte und wird auch angenommen, dass die durch Umlagerung aus Diazokörpern resultirenden Azoderivate die Seitenkette in der Parastellung enthalten.

Wesentlich verschieden von den angeführten Nitroderivaten sind diejenigen, welche durch warme Salpetersäure entstehen. Trägt man gepulvertes Azobenzol in nicht gekühlte Salpetersäure

[1] Durch Krystallsäure auf Azobenzol entstehen Meta- und Para-Disulfosäuren.

(1·51) und zwar in die 5—6fache Menge ein, so steigt die Temperatur bis zum Siedepunkt der Säure und entwickeln sich unter Aufschäumen grosse Mengen von NO_2. Fällt man das Nitroderivat mit Wasser, so scheidet sich eine zähe rothe Masse aus, die viel von dem oben erwähnten Öl enthält. Durch Behandeln mit kaltem Aceton wird das Öl neben zwei anderen Nitroderivaten gelöst, ein im kalten Aceton schwer löslicher Körper, der im feinvertheilten Zustande mit dem Diparadinitroazobenzol grosse Ähnlichkeit besitzt, bleibt zurück. Dieser Körper, den wir mit *A* bezeichnen wollen, löst sich in heissem Aceton leicht und krystallisirt in seideglänzenden schwefelgelben Nadeln oder asbestartigen Massen, aus Alkohol in feinen kurzen Nadeln (Durchwachsungszwillinge) und zeigt einen Schmelzpunkt von 180° C. (Dinitroazob.=206° C.) Somit ist das Product auch vom Petriew'schen Trinitroazobenzol (Schmp. 112° C.), wie auch vom Trinitroazoxybenzol (Schmp. 152° C.), welches beim Kochen des Azobenzols mit Salpeter und Schwefelsäure entsteht, verschieden. Auch dieses Derivat giebt reservirt abgebaut, die den Nitrolsäuren der Azoreihe charakteristische Blaufärbung mit Alkalien.

Schliesslich sei bemerkt, dass wir behufs Studium dieser Reaction auch die Nitroderivate des Azotoluols und zwar des bei 144° C. schmelzenden Paraazotoluols untersucht haben; dieselben liefern Reductionsproducte, die mit Alkalien purpurviolett gefärbt werden. Übrigens zeigen auch Dinitrobenzole mit schwachen Reductionsmitteln (alkoholische Kalilösung oder acetonische Kalilösung) sehr charakteristische Farbenerscheinungen, nur verschwinden dieselben bald, da die intermediären Producte eben löslich sind und weiter zu Nitranilinen sich abbauen. Wir behalten uns vor, unsere in dieser Richtung angestellten Versuche sobald als thunlich zu veröffentlichen.

Reichenberg, den 18. Jänner 1885.